

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-233316

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/02	L Q D			
C 0 8 F 2/44	M C S			
C 0 8 G 65/32	N Q J			
C 0 8 L 43/04	L K A			
101/00	L S Y			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-25527	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)2月23日	(72) 発明者	樋口 俊彦 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	早川 聖子 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	土居 孝夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

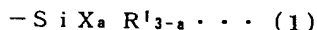
【構成】 (A) ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にて合成した分子量19000のポリオキシプロピレンジオール末端を変性して得られる加水分解性ケイ素基を有する有機重合体、(B) 重合性不飽和基含有モノマーの重合体、および (C) n-ブタノール開始の分子量1000のポリオキシプロピレンモノオール、からなる組成物。

【効果】 硬化物の接着性および、作業性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】複合金属シアン化物錯体(D)を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる数平均分子量5000以上のポリオキシアルキレン重合体(E)を主鎖とし式(1)で表されるケイ素含有基を全分子平均で1分子あたり1個以上有する有機重合体

(A)、重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)、および高分子可塑性剤(C)からなる硬化性組成物。



ただし、式(1)において、R¹は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、Xは加水分解性基、aは1、2または3である。

【請求項2】複合金属シアン化物錯体(D)が亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体である、請求項1の硬化性組成物。

【請求項3】アルキレンオキシドがエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種である、請求項1の硬化性組成物。

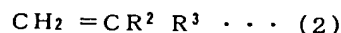
【請求項4】有機重合体(A)および重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)が、有機重合体(A)中において、重合性不飽和基含有モノマーを重合することによって得られる、請求項1~3のいずれかの硬化性組成物。

【請求項5】有機重合体(A)および重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)が、ポリオキシアルキレン重合体(E)を主鎖とし、式(1)で表される反応性ケイ素基を導入しうる官能基を有する重合体(F)中において、重合性不飽和基含有モノマーを重合した後、引き続きケイ素含有基を導入することによって得られる、請求項1~3のいずれかの硬化性組成物。

【請求項6】有機重合体(A)および重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)が、溶剤中において重合性不飽和基含有モノマーを重合した後有機重合体(A)と混合し、しかる後溶剤の一部または全部を留去することによって得られる、請求項1~3のいずれかの硬化性組成物。

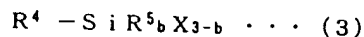
【請求項7】重合性不飽和基含有モノマーの重合体

(B)が、式(2)および式(3)で表されるビニル系モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を重合して得られる重合体である、請求項1~6のいずれかの硬化性組成物。



ただし、式(2)において、R²は水素原子、ハロゲン原子もしくは炭素数が1~10の置換あるいは非置換の1価の脂肪族炭化水素基、R³はR²と同一の基、置換あるいは非置換の1価の芳香族炭化水素基、アルケニル基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトリル基、ピリジル基、アミド基、およびグリンジルオキシ基から選ばれる炭素数1~20の1価の有機基である。

2



ただし、式(3)において、Xは加水分解性基、R⁴は重合性二重結合を有する有機残基、R⁵は炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれる1価の炭化水素基、bは0、1または2である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は改質された硬化性組成物に関し、特に著しく優れた機械物性を有し、かつ作業性に優れた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】分子内に少なくとも1つの反応性ケイ素基を有するポリエーテル化合物は、硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし被覆組成物・密封組成物などの用途に用いられているが、特に接着剤、防水剤等のような用途には硬化物の強度が不十分であり、実用上問題がある。例えばこれを接着剤として使用した場合には、せん断接着強度が不十分であるという問題が生じ、またこれを防水剤として用いた場合には皮膜の強度が不十分であるという問題が生じる。

【0003】これらの問題点を解決するために、特開平5-194677号公報、特開平5-194678号公報、特開平5-194679号公報等において分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を有するポリエーテル化合物と重合性不飽和基含有モノマーの重合体からなる硬化性組成物が提案されている。

【0004】また、特願平5-232518号では、主鎖が分子量分布が狭く高分子量で低粘度のポリオキシアルキレン重合体で、分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を有するポリエーテル化合物と重合性不飽和基含有モノマーの重合体からなる低粘度かつ高強度、高伸度の硬化性組成物が提案されている。

【0005】このような硬化性組成物に可塑性剤を添加することにより、さらに組成物の低粘度化を実現し、硬化物の伸び等を向上させるが、重合性不飽和基含有モノマーの重合体の種類によっては、保存中に可塑性剤による重合体のゲル化が起こり、組成物が接着剤などとして使用不能になることがあった。また硬化後に可塑性剤がブリードアウトすることにより、接着性が低下するという問題もあった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような欠点を解消しようとするものであり、すなわち、複合金属シアン化物錯体(D)を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる数平均分子量5000以上のポリオキシアルキレン重合体(E)を主鎖とし式

(1)で表されるケイ素含有基を全分子平均で1分子あたり1個以上有する有機重合体(A)、重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)、および高分子可塑性剤

(C)からなる硬化性組成物を提供するものである。

【0007】 $-SiX_a R^{13-a} \cdots (1)$

ただし、式(1)において、 R^1 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、 X は加水分解性基、 a は1、2または3である。

【0008】本発明において有機重合体(A)の主鎖として用いるポリオキシアルキレン重合体(E)は、複合金属シアン化物錯体(D)の存在下少なくとも1つの水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にアルキレンオキシドを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。

【0009】複合金属シアン化物錯体(D)の使用により、従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したポリオキシアルキレン重合体より M_w/M_n が狭く、より高分子量で、より低粘度のポリオキシアルキレン重合体(E)を得ることができる。

【0010】複合金属シアン化物錯体(D)としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250号公報に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはグライム、ジグライム等のグライム類が好ましく、錯体の製造時の取扱から、特にグライムが好ましい。アルコールとしては特開平4-145123号公報に記載されているt-ブタノールが好ましい。

【0011】ポリオキシアルキレン重合体(E)の官能基数は2以上が好ましく、特に2~4が好ましい。具体的にはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシドから選ばれるアルキレンオキシドを重合して得られる重合体やポリオキシテトラメチレン重合体などが挙げられる。

【0012】特に好ましいポリオキシアルキレン重合体(E)はポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールおよびポリオキシプロピレンテトラオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

【0013】式(1)における R^1 は炭素数1~20の置換あるいは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、プロベニル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0014】式(1)における X は加水分解性基であり、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基、ヒドリド基である。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエ

トキシ基、プロポキシ基、プロベニルオキシ基等である。

【0015】式(1)における a は1、2または3であり、特に2または3が好ましい。

【0016】次に有機重合体(A)の製造方法について説明する。本発明における有機重合体(A)は、下記に述べるように官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にケイ素含有基を導入して製造されるものが好ましい。そのような化合物は室温で液状であり、かつ、硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤などに利用する場合、好ましい特性を備えている。

【0017】(イ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入したものと式

(4)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

【0018】 $HSiX_a R^{13-a} \cdots (4)$

ただし、式(4)において R^1 、 X 、 a は前記に同じである。

【0019】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、あるいはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリンジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0020】(ロ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端に式(5)で表される化合物を反応させる方法。

【0021】 $R^{13-a}SiX_a - R^6 NCO \cdots (5)$

ただし、式(5)において R^1 、 X 、 a は前記に同じであり、 R^6 は炭素数1~17の2価炭化水素基である。

【0022】(ハ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(6)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。

【0023】 $R^{13-a}SiX_a - R^6 W \cdots (6)$

ただし、式(6)において R^1 、 R^6 、 X 、 a は前記に同じであり、Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基である。

【0024】(ニ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である式(6)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0025】ケイ素含有基数は全分子平均で1分子あたり1個以上である。

【0026】本発明における有機重合体(A)としては、数平均分子量5000~30000の有機重合体は、使用できる。有機重合体(A)の数平均分子量が5000より低いと硬化物が硬くかつ伸びが低いものとなり、数平均分子量が30000を超えると硬化物の柔軟性および伸びは問題ないが、該重合体自体の粘度が著しく高くなってしまい、実用性が低くなる。数平均分子量は特に8000~30000が好ましい。

【0027】本発明で用いられる重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)は、式(2)および式(3)で表されるビニル系モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を重合して得られる重合体であることが好ましい。

【0028】 $\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{R}^3\cdots$ (2)

ただし、式(2)において R^2 は水素原子、ハロゲン原子、もしくは炭素数が1~10の置換あるいは非置換の1価の脂肪族炭化水素基、 R^3 は R^2 と同一の基、置換あるいは非置換の1価の芳香族炭化水素基、アルケニル基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトリル基、ピリジル基、アミド基、およびグリシジルオキシ基から選ばれる炭素数1~20の1価の有機基である。

【0029】 $\text{R}^4-\text{SiR}^5\text{X}_3\text{-b}\cdots$ (3)

ただし、式(3)においてXは前記に同じであり、 R^4 は重合性二重結合を有する有機残基、 R^5 は炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれる1価の炭化水素基、bは0、1または2である。

【0030】式(2)で表される重合性不飽和基含有モノマーとしてはアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル等のアクリル酸、メタクリル酸のエステル；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボン酸および無水マレイン酸のような酸無水物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートのようなエポキシ化合物；ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートのようなアミノ化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド、イタコン酸ジアミド、 α -エチルアクリルアミド、クロトン酸アミド、フマル酸ジアミド、マレイン酸ジアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド等のアミド化合物；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、アロニクス5700（東亜合成化学工業社製）などの水酸基を含むビニル系化合物；アクリロニトリル、イミノールメタクリレート、スチレン、 α -メチ

ルスチレン、クロロスチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルピリジン、ブタジエン、クロロブレン、イソブチレン、プロピレン、エチレン、アミノエチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0031】式(3)で表されるケイ素含有モノマーとしては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン等のビニルシラン；3-アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリルオキシシラン；3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリルオキシシラン；アリルメチルジメトキシシリルプロピルフタレート、アリルトリメトキシシリルプロピルフタレート等の反応性ケイ素含有基を含むフタル酸のアリルエステル等が挙げられ、特に3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。これらの他にも、例えばシリコン原子を2~30個有するポリシロキサン化合物等が使用可能であり、要するにC=C結合と加水分解性基の結合したケイ素原子とを有するものであればよい。

【0032】これらの重合性不飽和基含有モノマーは、目的とする改善品質に合わせて選択すればよく、例えば耐候性の改善を目的とする場合にはアクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチルや3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のいわゆるアクリル系モノマーが好ましく、また、接着性の改善が目的の場合にはアクリルアミド、エポキシ基含有モノマー、アクリル酸2-エチルヘキシルや3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が好ましい。ビニル系モノマーは単独で使用してもよく2種以上併用することも可能である。また、有機重合体(A)同様、予めオレフィン基が側鎖または末端に残るようビニルモノマーを重合し引き続いて、反応性ケイ素含有基を導入してもよい。

【0033】重合性不飽和基含有モノマーの重合は通常の方法で行うことができる。重合開始剤はラジカル発生剤等の各種化合物を使用でき、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって重合することができる。

【0034】重合開始剤としては、例えばパーオキシド系、アゾ系、あるいはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などがある。よく使用される重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、*t*-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。また、必要に応じて溶剤を使用することもでき、重合に用いる不飽和基含有モノマーの

種類に応じて適宜選択できる。

【0035】また、本発明の硬化性組成物は、上記重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)と、有機重合体(A)を混合することによって得られるが、以下のような方法をとることもできる。

【0036】有機重合体(A)の存在下で重合性不飽和基含有モノマーを重合する方法、ケイ素含有基を導入しうる官能基を有する重合体(F)の存在下で重合性不飽和基含有モノマーを重合する方法、溶剤中で重合性不飽和基含有モノマーを重合する方法などである。ケイ素含有基を導入しうる官能基を有する重合体(F)とは先に示した有機重合体(A)の製造方法における、ケイ素含有基を導入する前の重合体であり、末端に水酸基や不飽和基を有するポリオキシアルキレン化合物である。

【0037】重合性不飽和基含有モノマーの重合を、有機重合体(A)の存在下で行った場合には、モノマーの重合後、新たに有機重合体(A)と混合しなくても目的の組成物が得られる。重合性不飽和基含有モノマーの重合を重合体(F)の存在下で行った場合には重合後、引き続き重合体(F)にケイ素含有基を導入することによって目的の組成物が得られる。重合性不飽和基含有モノマーの重合を溶剤中で行った場合には、有機重合体(A)と混合後、溶剤の一部または全部を留去することによって目的の組成物が得られる。

【0038】本発明の組成物中において重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)は、有機重合体(A)中で、微粒子状に均一に分散していてもまた均一に溶解していてもよいが、組成物の粘度等の作業性を考慮した場合には均一に分散している方が好ましい。

【0039】重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)の使用量は、有機重合体(A)100重量部あたり0.1~1000重量部、好ましくは5~100重量部とするのがよい。

【0040】本発明に用いる高分子可塑剤(C)の分子量は500~15000程度、特に1000~10000程度のものが好ましい。高分子可塑剤(C)としては、例えば、ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類等のポリエステル系可塑剤；ポリ α -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、ポリブテン、水添ポリブテン、塩素化パラフィン類等が挙げられるが、これらに限定されない。これらのうちではポリエステル系可塑剤、ポリエーテル類、ポリスチレン類、ポリブタジエン、ポリブテン等が相溶性、粘性等の点から好ましい。

【0041】ポリエーテル類の場合には複合金属シアン化物錯体(D)を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られるものが、低粘度であるという点

で好ましい。高分子可塑剤(C)は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。なお、それらの高分子可塑剤は、(A)成分として用いられるポリオキシアルキレン系重合体の製造時に溶剤として配合しておいてもよい。

【0042】高分子可塑剤(C)の使用量は、有機重合体(A)100重量部あたり1~200重量部、好ましくは10~100重量部とするのがよい。1重量部未満では可塑剤としての効果を発現し得なくなり、200重量部超では硬化物の機械的強度が不足する。

【0043】本発明の組成物には、さらに充填剤、高分子可塑剤以外の可塑剤、溶剤、添加剤、硬化触媒等を加えてもよい。

【0044】充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、シリカ、炭酸マグネシウム、珪酸アルミニウム等；酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄等の無機顔料；石綿、ガラス粉、カーボンブラック等の補強剤が挙げられる。

【0045】高分子可塑剤以外の可塑剤は本発明の目的が達成される範囲で加えてもよい。このような可塑剤としては、具体的にはジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステルなどのグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0046】溶剤としては、例えばキシレン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール等の低級アルコール等が挙げられる。

【0047】添加剤としては、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂等の接着付与樹脂；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有する各種シランカップリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等のような接着付与剤；水添ヒマシ油、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛のようなタレ防止剤；紫外線吸収剤、老化防止剤等が挙げられる。

【0048】硬化触媒としては、加水分解性ケイ素基の加水分解および縮合反応の触媒として公知の化合物が使用できる。すなわち、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、オクチル酸錫およびジブチル錫ジラウレート等のようなカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のようなアミン塩；ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒を使用しうる。硬化触媒の

使用量としては、有機重合体 (A) 100重量部あたり 0.001~10重量部、特に0.01~5重量部使用するのが好ましい。

【0049】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0050】参考例1~2により有機重合体 (A) およびケイ素含有基を導入しうる官能基を有する重合体

(F) の製造例を示す。製造例1~4により、ケイ素含有基を有する有機重合体 (A) と重合性不飽和基含有モノマーの重合体 (B) からなる組成物の製造例を示す。

【0051】【参考例1】特開平3-72527号公報に記載の方法により、分子量1000のジエチレングリコール-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量19000のポリオキシプロピレンジオールを得、末端水酸基をアリルエーテル基に変換し、アリル基含有有機重合体 (A1) を得た。

【0052】【参考例2】参考例1で得たアリル基含有有機重合体 (A1) に塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子あたり平均1.6個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体 (P1) を得た。

【0053】【製造例1】参考例2で得た有機重合体 (P1) 100gを4ツロフラスコにとり、110℃に保ちながらメチルメタクリレート10g、n-ブチルメタクリレート20g、アゾビスイソブチロニトリル0.6gの混合物をN₂ 雰囲気下で攪拌しながら2時間かけて滴下し、その後同温度で0.5時間攪拌を続けた。反応終了後未反応モノマーを110℃、0.1mmHgで2時間加熱減圧脱気にて除去し、ケイ素含有基を有する有機重合体と、重合性不飽和基含有モノマーの重合体からなる組成物 (C1) を得た。

【0054】【製造例2】参考例2で得た有機重合体 (P1) 100gを4ツロフラスコにとり、110℃に保ちながらグリシジルメタクリレート21g、アクリロニトリル9g、アゾビスイソブチロニトリル0.6gの混合物をN₂ 雰囲気下で攪拌しながら2時間かけて滴下した後、同温度で0.5時間攪拌を続けた。反応終了後未反応モノマーを110℃、0.1mmHgで2時間加熱減圧脱気にて除去し、ケイ素含有基を有する有機重合体と、重合性不飽和基含有モノマーの重合体からなる組成物 (C2) を得た。

【0055】【製造例3】参考例1で得たアリル基含有有機重合体 (A1) 100gを4ツロフラスコにとり、110℃に保ちながらグリシジルメタクリレート21g、アクリロニトリル9g、アゾビスイソブチロニトリル0.6gの混合物をN₂ 雰囲気下で攪拌しながら2時間かけて滴下した。その後同温度で0.5時間攪拌を続

けた。反応終了後未反応モノマーを110℃、0.1mmHgで2時間加熱減圧脱気にて除去し、引き続きこれにメチルジメトキシシランを加え、シリル化反応を行いポリオキシプロピレン末端のアリル基をメチルジメトキシシリル基に変換し、ケイ素含有基を有する有機重合体と、重合性不飽和基含有モノマーの重合体からなる組成物 (C3) を得た。

【0056】【製造例4】トルエン100gに参考例1で得たアリル基含有有機重合体 (A1) 50gを溶解し、4ツロフラスコに入れ、100℃に保ちながら、グリシジルメタクリレート70g、アクリロニトリル30g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5g、アゾビスイソブチロニトリル0.6gの混合物をN₂ 雰囲気下で攪拌しながら2時間かけて滴下した。その後同温度で0.5時間攪拌を続けた。反応終了後、参考例2で得た有機重合体 (P1) を250g添加し攪拌混合した後、攪拌下、トルエンおよび未反応モノマーを110℃、0.1mmHgで2時間加熱減圧脱気にて留去し、ケイ素含有基を有する有機重合体と、重合性不飽和基含有モノマーの重合体からなる組成物 (C4) を得た。

【0057】【実施例および比較例】製造例1~4で得た組成物 (C1~C4のいずれか) 100重量部、表1に示す高分子可塑剤50重量部、炭酸カルシウム120重量部、水添ひまし油6重量部、フェノール系酸化防止剤1重量部、アミノシラン2重量部を添加し3本ペイントロールを用いて混練した後、さらにジブチルスズジラウレート1重量部を湿分の入らない条件下で添加して硬化性組成物を得た (実施例1~4)。

【0058】次に組成物 (C4) を用い、高分子可塑剤をジオクチルフタレート (DOP) に置き換える以外はすべて実施例と同様にして硬化性組成物を得た (比較例1)。また、組成物 (C4) を用い、高分子可塑剤を使用しない以外はすべて実施例と同様にして硬化性組成物を得た (比較例2)。

【0059】これらについてアルミニウム (JIS H 4000 A1050P) に対する、初期ならびに100℃で7日間加熱後の引張せん断強度 (単位: kgf/cm²) を測定した。その結果を硬化性組成物の20℃における粘度 (単位: P) と併せて表1に示す。

【0060】使用した高分子可塑剤は次のとおりである;

A: 分子量が3000のポリオキシプロピレントリオール、

B: n-ブタノールを開始剤として複合金属シアン化物錯体を用いて製造した分子量が1000のポリオキシプロピレンモノオール、

C: 高分子可塑剤Bの末端モノオールをアリルエーテル化したオキシプロピレン重合体。

【0061】

【表1】

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	比較 例1	比較 例2
組成物	C1	C2	C3	C4	C4	C4	C4	C4
可塑剤	B	B	B	B	A	C	DOP	-
組成物粘度	2500	2200	2000	1800	2000	1600	1500	4000
強度 (初期)	8	17	16	15	16	15	13	20
(加熱後)	7	15	15	13	15	14	5	18

【0062】

【発明の効果】複合金属シアン化物錯体を用いて製造した加水分解性ケイ素基を有する有機重合体と重合性不飽和基含有モノマーの重合体、高分子可塑剤からなる本発

明の組成物は、従来知られているものと比較して、硬化物の接着性および、作業性に優れるという効果を有する。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成13年10月23日(2001.10.23)

【公開番号】特開平7-233316
【公開日】平成7年9月5日(1995.9.5)
【年通号数】公開特許公報7-2334
【出願番号】特願平6-25527

【国際特許分類第7版】

C08L	71/02	LQD
C08F	2/44	MCS
C08G	65/32	NQJ
C08L	43/04	LKA
	101/00	LSY

【F1】

C08L	71/02	LQD
C08F	2/44	MCS
C08G	65/32	NQJ
C08L	43/04	LKA
	101/00	LSY

【手続補正書】

【提出日】平成13年1月25日(2001.1.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】複合金属シアン化物錯体(D)を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる数平均分子量5000以上のポリオキシアルキレン重合体(E)を主鎖とし式(1)で表されるケイ素含有基を全分子平均で1分子あたり1個以上有する有機重合体(A)、重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)、および高分子可塑剤(C)からなる硬化性組成物。

$$-SiX_aR^1_{3-a} \cdots (1)$$

ただし、式(1)において、 R^1 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、 X は加水分解性基、 a は1、2または3である。

【請求項2】有機重合体(A)および重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)が、有機重合体(A)において、重合性不飽和基含有モノマーを重合することによって得られる、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)が、式(2)で表されるビニル系モノマーおよび式(3)で表されるビニル系モノマーからなる群から選

ばれる少なくとも1種を重合して得られる重合体である、請求項1または2に記載の硬化性組成物。

$$CH_2=CR^2R^3 \cdots (2)$$

ただし、式(2)において、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子または炭素数が1~10の置換もしくは非置換の1価の脂肪族炭化水素基、 R^3 は R^2 と同一の基、置換もしくは非置換の1価の芳香族炭化水素基、アルケニル基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ピリジル基、アミド基、およびグリシジルオキシ基から選ばれる炭素数1~20の1価の有機基である。

$$R^4-SiR^5_bX_{3-b} \cdots (3)$$

ただし、式(3)において、 X は加水分解性基、 R^4 は重合性二重結合を有する有機残基、 R^5 は炭素数1~10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれる1価の炭化水素基、 b は0、1または2である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は改質された硬化性組成物に関し、特に著しく優れた機械物性を有し、かつ作業性に優れた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】分子内に少なくとも1つの反応性ケイ素基を有するポリエーテル化合物は、硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし被覆組成物・密封組成物などの用途に用いられているが、特に接着剤、防水剤等のような用途には硬化物の強度が不十分であり、実用上問題がある。例えばこれを接着剤として使用した場合には、

せん断接着強度が不十分である問題が生じ、またこれを防水剤として用いた場合には皮膜の強度が不十分である問題が生じる。

【0003】これらの問題点を解決するために、特開平5-194677号公報、特開平5-194678号公報、特開平5-194679号公報等において分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を有するポリエーテル化合物と重合性不飽和基含有モノマーの重合体からなる硬化性組成物が提案されている。

【0004】また、特願平5-232518号では、主鎖が分子量分布が狭く高分子量で低粘度のポリオキシアルキレン重合体であって分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を有するポリエーテル化合物と、重合性不飽和基含有モノマーの重合体とからなる低粘度かつ高強度、高伸度の硬化性組成物が提案されている。

【0005】このような硬化性組成物に可塑剤を添加することにより、さらに組成物の低粘度化を実現し、硬化物の伸び等を向上させるが、重合性不飽和基含有モノマーの重合体の種類によっては、保存中に可塑剤による重合体のゲル化が起こり、組成物が接着剤などとして使用不能になることがあった。また硬化後に可塑剤がブリードアウトすることにより、接着性が低下する問題もあった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような欠点を解消しようとするものであり、すなわち、複合金属シアン化物錯体(D)を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる数平均分子量5000以上のポリオキシアルキレン重合体(E)を主鎖とし

(1)で表されるケイ素含有基を全分子平均で1分子あたり1個以上有する有機重合体(A)、重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)、および高分子可塑剤(C)からなる硬化性組成物を提供するものである。

【0007】 $-SiX_nR^{13-a} \cdots (1)$

ただし、式(1)において、 R^1 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、Xは加水分解性基、aは1、2または3である。

【0008】本発明において有機重合体(A)の主鎖として用いるポリオキシアルキレン重合体(E)は、複合金属シアン化物錯体(D)の存在下少なくとも1つの水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にアルキレンオキシドを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。

【0009】複合金属シアン化物錯体(D)の使用により、従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したポリオキシアルキレン重合体より M_n/M_w が狭く、より高分子量で、より低粘度のポリオキシアルキレン重合体(E)を得ることができる。

【0010】複合金属シアン化物錯体(D)としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ま

しく、そのエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250号公報に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはグライム、ジグライム等のグライム類が好ましく、錯体の製造時の取扱から、特にグライムが好ましい。アルコールとしては特開平4-145123号公報に記載されているt-ブタノールが好ましい。

【0011】ポリオキシアルキレン重合体(E)の官能基数は2以上が好ましく、特に2~4が好ましい。具体的にはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシドから選ばれるアルキレンオキシドを重合して得られる重合体やポリオキシテトラメチレン重合体などが挙げられる。

【0012】特に好ましいポリオキシアルキレン重合体(E)はポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールおよびポリオキシプロピレンテトラオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

【0013】式(1)における R^1 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0014】式(1)におけるXは加水分解性基であり、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基である。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等である。

【0015】式(1)におけるaは1、2または3であり、特に2または3が好ましい。

【0016】次に有機重合体(A)の製造方法について説明する。本発明における有機重合体(A)は、以下に述べるように官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にケイ素含有基を導入して製造されるものが好ましい。そのような化合物は室温で液状であり、かつ、硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤などに利用する場合、好ましい特性を備えている。

【0017】(イ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入したものと式

(4)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

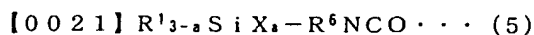
【0018】 $HSiX_nR^{13-a} \cdots (4)$

ただし、式(4)において R^1 、X、aは前記に同じで

ある。

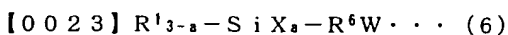
【0019】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、または、アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法、などが挙げられる。

【0020】(ロ) 官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端に式(5)で表される化合物を反応させる方法。



ただし、式(5)において R^1 、 X 、 a は前記に同じであり、 R^6 は炭素数1～17の2価炭化水素基である。

【0022】(ハ) 官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(6)で表されるケイ素化合物の W 基を反応させる方法。



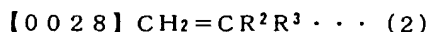
ただし、式(6)において R^1 、 R^6 、 X 、 a は前記に同じであり、 W は水酸基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基である。

【0024】(ニ) 官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、 W がメルカプト基である式(6)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0025】ケイ素含有基数は全分子平均で1分子あたり1個以上である。

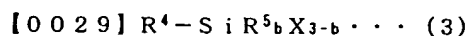
【0026】本発明における有機重合体(A)としては、数平均分子量5000～30000の有機重合体を使用できる。有機重合体(A)の数平均分子量が5000より低いと硬化物が硬くかつ伸びが低いものとなり、数平均分子量が30000を超えると硬化物の柔軟性および伸びは問題ないが、該重合体自体の粘度が著しく高くなり、実用性が低くなる。数平均分子量は特に8000～30000が好ましい。

【0027】本発明で用いられる重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)は、式(2)で表されるビニル系モノマーおよび式(3)で表されるビニル系モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を重合して得られる重合体であることが好ましい。



ただし、式(2)において R^2 は水素原子、ハロゲン原子または炭素数が1～10の置換もしくは非置換の1価の脂肪族炭化水素基、 R^3 は R^2 と同一の基、置換もしくは非置換の1価の芳香族炭化水素基、アルケニル基、カ

ルボキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ピリジル基、アミド基、およびグリシジルオキシ基から選ばれる炭素数1～20の1価の有機基である。



ただし、式(3)において X は加水分解性基、 R^4 は重合性二重結合を有する有機残基、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれる1価の炭化水素基、 b は0、1または2である。

【0030】式(2)で表される重合性不飽和基含有モノマーとしてはアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル等のアクリル酸、メタクリル酸のエステル；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボン酸および無水マレイン酸のような酸無水物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートのようなエポキシ化合物；ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートのようなアミノ化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド、イタコン酸ジアミド、 α -エチルアクリルアミド、クロトン酸アミド、フマル酸ジアミド、マレイン酸ジアミド、 N -ブトキシメチルアクリルアミド、 N -ブトキシメチルメタクリルアミド等のアミド化合物；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、 N -メチロールアクリルアミド、アロニクス5700

(東亜合成化学工業社製)などの水酸基を含むビニル系化合物；アクリロニトリル、イミノールメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルピリジン、ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、プロピレン、エチレン、アミノエチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0031】式(3)で表されるケイ素含有モノマーとしては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン等のビニルシラン；3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリルロイルオキシシラン；3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリロイルオキシシラン等が挙げられ、特に3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。これらの他にも、例えばケイ素原子を2～30個有するポリシロキサン化合物等が使用でき、要するに $C=C$ 結合と加水分解

性基の結合したケイ素原子とを有するものであればよい。

【0032】これらの重合性不飽和基含有モノマーは、目的とする改善品質に合わせて選択すればよく、例えば耐候性の改善を目的とする場合にはアクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチルや3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のいわゆるアクリル系モノマーが好ましく、また、接着性の改善が目的の場合にはアクリルアミド、エポキシ基含有モノマー、アクリル酸2-エチルヘキシルや3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等が好ましい。ビニル系モノマーは単独で使用してもよく2種以上併用することもできる。また、有機重合体(A)同様、予めオレフィン基が側鎖または末端に残るようビニル系モノマーを重合し、引き続き反応性ケイ素含有基を導入してもよい。

【0033】重合性不飽和基含有モノマーの重合は通常の方法で行うことができる。重合開始剤はラジカル発生剤等の各種化合物を使用でき、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって重合することができる。

【0034】重合開始剤としては、例えばパーオキシド系、アゾ系またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などがある。よく使用される重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、t-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。また、必要に応じて溶剤を使用することもでき、重合に用いる不飽和基含有モノマーの種類に応じて適宜選択できる。

【0035】また、本発明の硬化性組成物は、上記重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)と、有機重合体(A)を混合することによって得られるが、以下のような方法をとることもできる。

【0036】有機重合体(A)の存在下で重合性不飽和基含有モノマーを重合する方法、ケイ素含有基を導入する官能基を有する重合体(F)の存在下で重合性不飽和基含有モノマーを重合する方法、溶剤中で重合性不飽和基含有モノマーを重合する方法、などである。ケイ素含有基を導入する官能基を有する重合体(F)とは、先に示した有機重合体(A)の製造方法における、ケイ素含有基を導入する前の重合体であり、末端に水酸基や不飽和基を有するポリオキシアルキレン化合物である。

【0037】重合性不飽和基含有モノマーの重合を、有機重合体(A)の存在下で行った場合には、モノマーの重合後、新たに有機重合体(A)と混合しなくても目的の組成物が得られる。重合性不飽和基含有モノマーの重合を重合体(F)の存在下で行った場合には重合後、引き続き重合体(F)にケイ素含有基を導入することによって目的の組成物が得られる。重合性不飽和基含有モノ

マーの重合を溶剤中で行った場合には、有機重合体(A)と混合後、溶剤の一部または全部を留去することによって目的の組成物が得られる。

【0038】本発明の組成物中において重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)は、有機重合体(A)中で、微粒子状に均一に分散していてもまた均一に溶解していてもよいが、組成物の粘度等の作業性を考慮した場合には均一に分散している方が好ましい。

【0039】重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)の使用量は、有機重合体(A)100重量部あたり0.1~1000重量部、好ましくは5~100重量部とするのがよい。

【0040】本発明に用いる高分子可塑剤(C)の分子量は500~15000程度、特に1000~10000程度のものが好ましい。高分子可塑剤(C)としては、例えば、ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類；二塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類等のポリエステル系可塑剤；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、塩素化パラフィン類等が挙げられるが、これらに限定されない。これらのうちではポリエステル系可塑剤、ポリエーテル類、ポリスチレン類、ポリブタジエン、ポリブテン等が相溶性、粘性等の点から好ましい。

【0041】ポリエーテル類の場合には複合金属シアン化物錯体(D)を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られるものが、低粘度であるという点で好ましい。高分子可塑剤(C)は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。なお、それらの高分子可塑剤は、(A)成分として用いられるポリオキシアルキレン系重合体の製造時に溶剤として配合しておいてもよい。

【0042】高分子可塑剤(C)の使用量は、有機重合体(A)100重量部あたり1~200重量部、好ましくは10~100重量部とするのがよい。1重量部未満では可塑剤としての効果を発現し得なくなり、200重量部超では硬化物の機械的強度が不足する。

【0043】本発明の組成物には、さらに充填剤、高分子可塑剤以外の可塑剤、溶剤、添加剤、硬化触媒等を加えてもよい。

【0044】充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、シリカ、炭酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム等；酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄等の無機顔料；ガラス粉、カーボンブラック等の補強剤が挙げられる。

【0045】高分子可塑剤以外の可塑剤は本発明の目的が達成される範囲で加えてもよい。このような可塑剤としては、具体的にはジオクチルフタレート、ジブチルフ

タレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステルなど；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0046】溶剤としては、例えばキシレン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール等の低級アルコール等が挙げられる。

【0047】添加剤としては、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂等の接着性付与樹脂；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有する各種シランカップリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等のような接着性付与剤；水添ヒマシ油、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛のようなタレ防止剤；紫外線吸収剤、老化防止剤等が挙げられる。

【0048】硬化触媒としては、加水分解性ケイ素基の加水分解および縮合反応の触媒として公知の化合物が使用できる。すなわち、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、オクチル酸スズおよびジブチルスズジラウレート等のようなカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-2-エチルヘキサノエート等のようなアミン塩；ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒を使用しうる。硬化触媒の使用量としては、有機重合体(A)100重量部あたり0.001~10重量部、特に0.01~5重量部使用するのが好ましい。

【0049】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0050】参考例1~2により有機重合体(A)およびケイ素含有基を導入しうる官能基を有する重合体

(F)の製造例を示す。製造例1~4により、ケイ素含有基を有する有機重合体(A)と重合性不飽和基含有モノマーの重合体(B)からなる組成物の製造例を示す。

【0051】【参考例1】

特開平3-72527号公報に記載の方法により、分子量1000のジエチレングリコール-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量19000のポリオキシプロピレンジオールを得、末端水酸基をアリルオキシ基に変換し、アリル基含有有機重合体(A1)を得た。

【0052】【参考例2】

参考例1で得たアリル基含有有機重合体(A1)に塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応

させ、1分子あたり平均1.6個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体(P1)を得た。

【0053】【製造例1】

参考例2で得た有機重合体(P1)100gを4ツロフラスコにとり、110℃に保ちながらメチルメタクリレート10g、n-ブチルメタクリレート20g、アゾビスイソブチロニトリル0.6gの混合物をN₂雰囲気下で攪拌しながら2時間かけて滴下し、その後同温度で0.5時間攪拌を続けた。反応終了後未反応モノマーを110℃、0.1mmHgで2時間加熱減圧脱気にて除去し、ケイ素含有基を有する有機重合体と、重合性不飽和基含有モノマーの重合体からなる組成物(C1)を得た。

【0054】【製造例2】

参考例2で得た有機重合体(P1)100gを4ツロフラスコにとり、110℃に保ちながらグリシジルメタクリレート21g、アクリロニトリル9g、アゾビスイソブチロニトリル0.6gの混合物をN₂雰囲気下で攪拌しながら2時間かけて滴下した後、同温度で0.5時間攪拌を続けた。反応終了後未反応モノマーを110℃、0.1mmHgで2時間加熱減圧脱気にて除去し、ケイ素含有基を有する有機重合体と、重合性不飽和基含有モノマーの重合体からなる組成物(C2)を得た。

【0055】【製造例3】

参考例1で得たアリル基含有有機重合体(A1)100gを4ツロフラスコにとり、110℃に保ちながらグリシジルメタクリレート21g、アクリロニトリル9g、アゾビスイソブチロニトリル0.6gの混合物をN₂雰囲気下で攪拌しながら2時間かけて滴下した。その後同温度で0.5時間攪拌を続けた。反応終了後未反応モノマーを110℃、0.1mmHgで2時間加熱減圧脱気にて除去し、引き続きこれにメチルジメトキシシランを加え、シリル化反応を行いポリオキシプロピレン末端のアリル基をメチルジメトキシシリル基に変換し、ケイ素含有基を有する有機重合体と、重合性不飽和基含有モノマーの重合体からなる組成物(C3)を得た。

【0056】【製造例4】

トルエン100gに参考例1で得たアリル基含有有機重合体(A1)50gを溶解し、4ツロフラスコに入れ、100℃に保ちながら、グリシジルメタクリレート70g、アクリロニトリル30g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン5g、アゾビスイソブチロニトリル0.6gの混合物をN₂雰囲気下で攪拌しながら2時間かけて滴下した。その後同温度で0.5時間攪拌を続けた。反応終了後、参考例2で得た有機重合体(P1)を250g添加し攪拌混合した後、攪拌下、トルエンおよび未反応モノマーを110℃、0.1mmHgで2時間加熱減圧脱気にて留去し、ケイ素含有基を有する有機重合体と、重合性不飽和基含有モノマーの重合体からなる組成物(C4)を得た。

【0057】〔実施例および比較例〕

製造例1～4で得た組成物（C1～C4のいずれか）100重量部、表1に示す高分子可塑剤50重量部、炭酸カルシウム120重量部、水添ひまし油6重量部、フェノール系酸化防止剤1重量部、アミノシラン2重量部を添加し3本ペイントロールを用いて混練した後、さらにジブチルスズジラウレート1重量部を湿分の入らない条件下で添加して硬化性組成物を得た（実施例1～4）。

【0058】次に組成物（C4）を用い、高分子可塑剤をジオクチルフタレート（DOP）に置き換える以外はすべて実施例と同様にして硬化性組成物を得た（比較例1）。また、組成物（C4）を用い、高分子可塑剤を使用しない以外はすべて実施例と同様にして硬化性組成物を得た（比較例2）。

【0059】これらについてアルミニウム（JIS H 4000 A1050P）に対する、初期ならびに10

0℃で7日間加熱後の引張せん断強度（単位：kgf/cm²）を測定した。その結果を硬化性組成物の20℃における粘度（単位：P）と併せて表1に示す。

【0060】使用した高分子可塑剤は次のとおりである；

A：分子量が3000のポリオキシプロピレントリオール、

B：n-ブタノールを開始剤として複合金属シアン化物錯体を用いて製造した分子量が1000のポリオキシプロピレンモノオール、

C：高分子可塑剤Bのモノオール末端をアリルエーテル化したオキシプロピレン重合体。

【0061】

【表1】

	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	比較 例 1	比較 例 2
組成物	C 1	C 2	C 3	C 4	C 4	C 4	C 4	C 4
可塑剤	B	B	B	B	A	C	DOP	—
組成物粘度	2500	2200	2000	1800	2000	1600	1500	4000
強度 (初期)	8	17	16	15	16	15	13	20
(加熱後)	7	15	15	13	15	14	5	18

【0062】

【発明の効果】複合金属シアン化物錯体を用いて製造した加水分解性ケイ素基を有する有機重合体と、重合性不飽和基含有モノマーの重合体と、高分子可塑剤と、から

なる本発明の組成物は、従来知られているものと比較して、作業性に優れ、かつ硬化物の接着性に優れた効果を有する。

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polymer (B) of the organic (polymer A) polymerization nature partial saturation radical content monomer which has the silicon content radical which uses as a principal chain a with a number average molecular weight of 5000 or more which is made to carry out the polymerization of the alkylene oxide to an initiator by making a compound metalocyanide complex (D) into a catalyst, and is obtained polyoxyalkylene polymer (E), and is expressed with a formula (1) by a total of one or more molecule averages per molecule, and the hardenability constituent which consists of a polymer plasticizer (C).

- SiXa R13-a ... (1)

However, it sets at a ceremony (1) and is R1. A hydrolysis nature machine and a of the permutation of carbon numbers 1-20 or an unsubstituted univalent hydrocarbon group, and X are 1, 2, or 3.

[Claim 2] The hardenability constituent of claim 1 which is the complex with which a compound metalocyanide complex (D) uses zinc hexa cyano cobaltate as a principal component.

[Claim 3] The hardenability constituent of claim 1 whose alkylene oxide is at least one sort chosen from ethylene oxide, propylene oxide, and butylene oxide.

[Claim 4] The hardenability constituent of either of claims 1-3 which is obtained when an organic polymer (A) and the polymer (B) of a polymerization nature partial saturation radical content monomer carry out the polymerization of the polymerization nature partial saturation radical content monomer into an organic polymer (A).

[Claim 5] The hardenability constituent of either of claims 1-3 which is obtained by introducing a silicon content radical succeedingly after an organic polymer (A) and the polymer (B) of a polymerization nature partial saturation radical content monomer use a polyoxyalkylene polymer (E) as a principal chain and carry out the polymerization of the polymerization nature partial saturation radical content monomer into the polymer (F) which has the functional group which can introduce the reactant silicon radical expressed with a formula (1).

[Claim 6] The hardenability constituent of either of claims 1-3 which they are mixed with an organic polymer (A) after an organic polymer (A) and the polymer (B) of a

polymerization nature partial saturation radical content monomer carry out the polymerization of the polymerization nature partial saturation radical content monomer into a solvent, and is obtained by distilling some or all of a solvent off after an appropriate time.

[Claim 7] The hardenability constituent of either of claims 1-6 which is the polymer obtained by carrying out the polymerization of at least one sort chosen from the group which the polymer (B) of a polymerization nature partial saturation radical content monomer becomes from the vinyl system monomer expressed with a formula (2) and a formula (3).

$\text{CH}_2=\text{CR}_2\text{R}_3 \dots (2)$

However, it sets at a ceremony (2) and is R₂. A hydrogen atom, a halogen atom or an aliphatic hydrocarbon radical univalent [the permutation of 1-10, or unsubstituted] in a carbon number, and R₃ R₂ They are a univalent aromatic hydrocarbon radical the same radical, a permutation, or unsubstituted, an alkenyl radical, a carboxyl group, an acyloxy radical, an alkoxy carbonyl group, a nitrile group, a pyridyl radical, an amide group, and the univalent organic radical of the carbon numbers 1-20 chosen from a glycidioxy radical.

$\text{R}_4\text{-SiR}_5\text{bX}_3 \dots (3)$

However, it sets at a ceremony (3) and X is a hydrolysis nature machine and R₄. The organic residue and R₅ which have a polymerization nature double bond The univalent hydrocarbon group and b which are chosen from the alkyl group of carbon numbers 1-10, an aryl group, and an aralkyl radical are 0, 1, or 2.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the hardenability constituent which has the machine physical properties which were remarkably excellent especially about the hardenability constituent by which reforming was carried out, and was excellent in workability.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although a hardened material employs efficiently the description of having rubber elasticity and is used for the application of a covering constituent, a seal constituent, etc., the polyether compound which has at least one

reactant silicon radical in intramolecular has the reinforcement of a hardened material inadequate for especially the application of adhesives, a waterproofing agent, etc., and has a problem practically. For example, when the problem that shear bond strength is inadequate when this is used as adhesives arises and this is used as a waterproofing agent, the problem that the reinforcement of a coat is inadequate arises.

[0003] In order to solve these troubles, the hardenability constituent which consists of a polyether compound which has at least one reactant silyl radical in intramolecular in JP,5-194677,A, JP,5-194678,A, JP,5-194679,A, etc., and a polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer is proposed.

[0004] Moreover, in Japanese Patent Application No. No. 232518 [five to], the hypoviscosity which a principal chain becomes from the polyether compound to which molecular weight distribution have at least one reactant silyl radical in intramolecular with the polyoxyalkylene polymer of hypoviscosity in the amount of macromolecules narrowly, and the polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer and high intensity, and the hardenability constituent of high ductility are proposed.

[0005] Although hypoviscosity-ization of a constituent was realized further, and the elongation of a hardened material etc. was raised and being got by adding a plasticizer to such a hardenability constituent, depending on the class of polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer, gelation of the polymer by the plasticizer might take place during preservation, and the constituent might become use impossible as adhesives etc. Moreover, when a plasticizer carried out bleed out after hardening, there was also a problem that an adhesive property fell.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention is what is going to cancel such a fault. The organic polymer which has the silicon content radical which uses as a principal chain a with a number average molecular weight of 5000 or more which is made to carry out the polymerization of the alkylene oxide to an initiator by making a compound metallocyanide complex (D) into a catalyst, and is obtained polyoxyalkylene polymer (E), and is expressed with a formula (1) by a total of one or more molecule averages per molecule (A), The polymer (B) of a polymerization nature partial saturation radical content monomer and the hardenability constituent which consists of a polymer plasticizer (C) are offered.

[0007] - SiXa R13-a ... (1)

However, it sets at a ceremony (1) and is R1. A hydrolysis nature machine and a of the permutation of carbon numbers 1-20 or an unsubstituted univalent hydrocarbon group,

and X are 1, 2, or 3.

[0008] The polyoxyalkylene polymer (E) used as a principal chain of an organic polymer (A) in this invention has the desirable thing of the hydroxyl-group end which alkylene oxide is made to react to initiators, such as a hydroxy compound which has at least one hydroxyl group under existence of a compound metalocyanide complex (D), and is manufactured.

[0009] They are Mw/Mn from the polyoxyalkylene polymer manufactured by use of a compound metalocyanide complex (D) using the conventional alkali-metal catalyst. It is narrow and the polyoxyalkylene polymer (E) of hypoviscosity can be obtained more in the amount of macromolecules.

[0010] The complex which uses zinc hexa cyano cobaltate as a principal component as a compound metalocyanide complex (D) is desirable, and the ether and/or an alcoholic complex are desirable. The presentation can use what is essentially indicated by JP,46-27250,B. As the ether, glymes, such as glyme and a jig lime, are desirable, and especially glyme is desirable from the handling at the time of manufacture of a complex. t-butanol indicated by JP,4-145123,A as alcohol is desirable.

[0011] As for the number of functional groups of a polyoxyalkylene polymer (E), two or more are desirable, and especially 2-4 are desirable. A polymer, a polyoxy tetramethylen polymer, etc. which are obtained by carrying out the polymerization of the alkylene oxide specifically chosen from ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, and hexylene oxide are mentioned.

[0012] Especially desirable polyoxyalkylene polymers (E) are polyoxypropylene diol, polyoxypropylene triol, and polyoxypropylene tetra-ol. Moreover, when using for the approach of the following (b) or (d), the polyoxyalkylene polymer of olefin ends, such as allyl compound end polyoxypropylene mono-ol, can also be used.

[0013] R1 in a formula (1) It is the permutation of carbon numbers 1-20, or an unsubstituted univalent organic radical, and they are a with a carbon number of eight or less alkyl group, a phenyl group, or a fluoro alkyl group preferably. They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a propenyl radical, butyl, a hexyl group, a cyclohexyl radical, a phenyl group, etc. especially preferably.

[0014] X in a formula (1) is a hydrolysis nature machine, for example, is a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy radical, an amide group, the amino group, an amino oxy-radical, a KETOKISHI mate radical, an acid-amide radical, and a hydride radical. As for the carbon number of the hydrolysis nature machine which has a carbon atom among these, six or less are desirable, and four especially or less are desirable. Desirable hydrolysis nature machines are a with a carbon number of four or less lower

alkoxy group especially a methoxy group and an ethoxy radical, a propoxy group, a propenyloxy radical, etc.

[0015] a in a formula (1) is 1, 2, or 3, and especially 2 or 3 is desirable.

[0016] Next, the manufacture approach of an organic polymer (A) is explained. As for the organic polymer (A) in this invention, what introduces a silicon content radical into the end of the polyoxyalkylene polymer which has a functional group so that it may state below, and is manufactured is desirable. Such a compound is liquefied at a room temperature, and when a hardened material holds flexibility and uses for a sealing material, adhesives, etc. also at low temperature comparatively, it is equipped with the desirable property.

[0017] (b) The approach to which the hydrosilyl compound expressed with the end of the polyoxyalkylene compound which has a functional group by what introduced the olefin radical, and the formula (4) is made to react.

[0018] $\text{HSiXa-R13-a} \dots (4)$

However, in a formula (4), R1, X, and a are the same as the above.

[0019] The compound which has a partial saturation radical and a functional group is made to react to the end hydroxyl group of a polyoxyalkylene compound as an approach of introducing an olefin radical here, and in case the polymerization of the approach of combining by ether linkage, the ester bond, the urethane bond, carbonate association, etc. or the alkylene oxide is carried out, the approach of introducing an olefin radical into a side chain etc. is mentioned by adding and carrying out copolymerization of the olefin radical content epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether.

[0020] (b) The approach to which the compound expressed with the end of the polyoxyalkylene compound which has a functional group by the formula (5) is made to react.

[0021] $\text{R13-aSiXa-R6 NCO} \dots (5)$

However, in a formula (5), R1, X, and a are the same as the above, and it is R6. It is the divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-17.

[0022] (c) How to make W sets of a silicon compound expressed with a formula (6) react to this isocyanate radical after making the poly isocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate, react to the end of the polyoxyalkylene compound which has a functional group and considering as an isocyanate radical end.

[0023] $\text{R13-a-SiXa-R6 W} \dots (6)$

However, in a formula (6), R1, R6, X, and a are the same as the above, and W is the active hydrogen content radical chosen from a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfhydryl group, and the amino group (the 1st class or the 2nd class).

[0024] (d) The approach to which introduce an olefin radical into the end of the polyoxyalkylene compound which has a functional group, and the olefin radical and the sulfhydryl group of a silicon compound expressed with the formula (6) whose W is a sulfhydryl group are made to react.

[0025] silicon content -- the base is one or more per molecule in a total molecule average.

[0026] As an organic polymer (A) in this invention, the organic polymer of number average molecular weight 5000-30000 can be used. Although the flexibility and elongation of a hardened material are satisfactory if it will become what has elongation hard a hardened material and low if the number average molecular weight of an organic polymer (A) is lower than 5000, and number average molecular weight exceeds 30000, the viscosity of the polymer itself [this] becomes remarkably high, and practicality becomes low. As for especially number average molecular weight, 8000-30000 are desirable.

[0027] As for the polymer (B) of a polymerization nature partial saturation radical content monomer used by this invention, it is desirable that it is the polymer obtained by carrying out the polymerization of at least one sort chosen from the group which consists of a vinyl system monomer expressed with a formula (2) and a formula (3).

[0028] $\text{CH}_2=\text{CR}_2\text{R}_3$... (2)

However, it sets at a ceremony (2) and is R_2 . A hydrogen atom, a halogen atom or an aliphatic hydrocarbon radical univalent [the permutation of 1-10, or unsubstituted] in a carbon number, and R_3 R_2 They are a univalent aromatic hydrocarbon radical the same radical, a permutation, or unsubstituted, an alkenyl radical, a carboxyl group, an acyloxy radical, an alkoxy carbonyl group, a nitrile group, a pyridyl radical, an amide group, and the univalent organic radical of the carbon numbers 1-20 chosen from a glycidyloxy radical.

[0029] $\text{R}_4\text{-SiR}_5\text{bX}_3\text{-b}$... (3)

However, in a formula (3), X is the same as the above, and it is R_4 . The organic residue and R_5 which have a polymerization nature double bond The univalent hydrocarbon group and b which are chosen from the alkyl group of carbon numbers 1-10, an aryl group, and an aralkyl radical are 0, 1, or 2.

[0030] As a polymerization nature partial saturation radical content monomer expressed with a formula (2), a methyl acrylate, A methyl methacrylate, an ethyl acrylate, ethyl methacrylate, butyl acrylate, Methacrylic acid butyl, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Ester of acrylic acids, such as acrylic acid benzyl and methacrylic acid benzyl, and a methacrylic acid; An acrylic acid, An acid anhydride like carboxylic acids, such as a methacrylic acid, an itaconic acid, and a fumaric acid,

and a maleic anhydride; Glycidyl acrylate, An epoxy compound like glycidyl methacrylate; Diethylamino ethyl acrylate, An amino compound like diethylamino ethyl methacrylate; Acrylamide, Methacrylamide, itaconic-acid diamide, alpha-ethyl acrylamide, A crotonic-acid amide, fumaric-acid diamide, maleic-acid diamide, N-butoxy methylacrylamide, Amide compounds, such as N-butoxy methyl methacrylamide; 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxy vinyl ether, The vinyl system compound containing hydroxyl groups, such as N-methylol acrylamide and ARONIKUSU 5700 (the Toagosei chemical-industry company make); Acrylonitrile, IMINORU methacrylate, styrene, alpha methyl styrene, chloro styrene, A vinyl chloride, a vinylidene chloride, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, vinylpyridine, a butadiene, a chloroprene, an isobutylene, a propylene, ethylene, aminoethyl vinyl ether, etc. are mentioned.

[0031] As a silicon content monomer expressed with a formula (3) Vinylmethyldimethoxysilane, vinylmethyldiethoxysilane, vinyl methyl dichlorosilane, Vinylsilane; 3-acrylic oxy-propylmethyl dimethoxysilane, such as vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, and vinyl trichlorosilane, Acrylic oxy-silanes, such as 3-acrylic oxy-propyltrimethoxysilane; 3-methacryloxy propyl methyl dimethoxysilane, Metacryloxy silanes, such as 3-methacryloxy propyltrimethoxysilane; ARIRUMECHIRU dimethoxy silyl propyl phthalate, The allyl ester of the phthalic acid containing reactant silicon content radicals, such as allyl compound trimethoxysilylpropyl phthalate, etc. is mentioned, and especially 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane is desirable. What is necessary is for the polysiloxane compound which has for example, 2-30 silicon atoms other than these to be usable, and just to have the silicon atom which C=C association and a hydrolysis nature machine combined in short.

[0032] These polymerization nature partial saturation radical content monomers have [that what is necessary is just to choose according to the improvement quality made into the purpose] acrylamide, an epoxy group content monomer, 2-ethylhexyl acrylate, desirable 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, etc., when the adhesive improvement with the so-called acrylic monomers desirable when aiming at an improvement of weatherability and, such as an ethyl acrylate, isobutyl acrylate, a methyl methacrylate, and 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, is the purpose. You may use it independently and a vinyl system monomer can also use two or more sorts together. moreover, an organic polymer (A) -- similarly, the polymerization of the vinyl monomer may be carried out and a reactant silicon content radical may be succeedingly introduced so that an olefin radical may remain in a side chain or an end beforehand.

[0033] The polymerization of a polymerization nature partial saturation radical content monomer can be performed by the usual approach. A polymerization initiator can use various compounds, such as a radical generating agent, and they can carry out a polymerization with a radiation or heat, without using a polymerization initiator depending on the case.

[0034] As a polymerization initiator, there is a polymerization initiator metallurgy group compound catalyst of a peroxide system, an azo system, or a redox system etc., for example. As a polymerization initiator often used, azobisisobutyronitril, benzoyl peroxide, t-alkyl peroxy ester, acetyl peroxide, diisopropyl peroxy carbonate, etc. are mentioned, for example. Moreover, a solvent can also be used if needed and it can choose suitably according to the class of partial saturation radical content monomer used for a polymerization.

[0035] Moreover, although the hardenability constituent of this invention is obtained by mixing the polymer (B) and the organic polymer (A) of the above-mentioned polymerization nature partial saturation radical content monomer, it can also take the following approaches.

[0036] They are the approach of carrying out the polymerization of the polymerization nature partial saturation radical content monomer under existence of an organic polymer (A), the approach of carrying out the polymerization of the polymerization nature partial saturation radical content monomer under existence of the polymer (F) which has the functional group which can introduce a silicon content radical, the approach of carrying out the polymerization of the polymerization nature partial saturation radical content monomer in a solvent, etc. It is the polymer before introducing the silicon content radical in the manufacture approach of the organic polymer (A) previously indicated to be the polymer (F) which has the functional group which can introduce a silicon content radical, and is the polyoxyalkylene compound which has a hydroxyl group and a partial saturation radical at the end.

[0037] When the polymerization of a polymerization nature partial saturation radical content monomer is performed under existence of an organic polymer (A), even if it does not newly mix with an organic polymer (A), the target constituent is obtained after the polymerization of a monomer. When the polymerization of a polymerization nature partial saturation radical content monomer is performed under existence of a polymer (F), the target constituent is obtained also by introducing a silicon content radical into a polymer (F) succeedingly after a polymerization. When the polymerization of a polymerization nature partial saturation radical content monomer is performed in a solvent, the target constituent is obtained by distilling the one section or all of a solvent

off after mixing with an organic polymer (A).

[0038] Although you may be dissolving in homogeneity again even if it is distributing the polymer (B) of a polymerization nature partial saturation radical content monomer to homogeneity in the shape of a particle in an organic polymer (A) in the constituent of this invention, it is more desirable to distribute to homogeneity, when workability, such as viscosity of a constituent, is taken into consideration.

[0039] It is good per [0.1] organic (polymer A) 100 weight section - the 1000 weight sections, and to make preferably the amount of the polymer (B) used of a polymerization nature partial saturation radical content monomer into the 5 - 100 weight section.

[0040] Especially the molecular weight of the polymer plasticizer (C) used for this invention has [500 to about 15000] about 1000 to 10000 desirable thing. As a polymer plasticizer (C), although polystyrene; polybutadienes, such as polyester plasticizer; Poly alpha methyl styrene, such as polyester of polyethers; dibasic acid and dihydric alcohol, such as a polyoxypropylene glycol and its derivative, and polystyrene, Butadiene Acrylonitrile, polychloroprene, polyisoprene, polybutene, hydrogenation polybutene, and chlorinated paraffin are mentioned, it is not limited to these, for example. Among these, a polyester plasticizer, polyethers, polystyrene, polybutadiene, polybutene, etc. are desirable from points, such as compatibility and viscosity.

[0041] What is made to carry out the polymerization of the alkylene oxide to an initiator by making a compound metallocyanide complex (D) into a catalyst at the case of polyethers, and is obtained is desirable at the point that it is hypoviscosity. A polymer plasticizer (C) may be used independently and may be used together two or more sorts. In addition, those polymer plasticizers may be blended as a solvent at the time of manufacture of the polyoxyalkylene series polymer used as a (A) component.

[0042] It is good per [1] organic (polymer A) 100 weight section - the 200 weight sections, and to make the amount of the polymer plasticizer (C) used into the 10 - 100 weight section preferably. It may stop discovering the effectiveness as a plasticizer under in 1 weight section, and the mechanical strengths of a hardened material run short in 200 weight ****.

[0043] Plasticizers other than a bulking agent and a polymer plasticizer, a solvent, an additive, a curing catalyst, etc. may be further added to the constituent of this invention.

[0044] As a bulking agent, reinforcing agents, such as inorganic pigment; asbestos, such as; titanium oxide, such as a calcium carbonate, a kaolin, talc, clay, a silica, a magnesium carbonate, and aluminum silicate, a zinc oxide, and ferrous oxide, glass powder, and carbon black, are mentioned, for example.

[0045] Plasticizers other than a polymer plasticizer may be added in the range in which

the purpose of this invention is attained. as such a plasticizer -- concrete -- aliphatic series carboxylate [, such as phthalic ester; dioctyl adipates, such as dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, and butyl benzyl phthalate succinic acid isodecyl, a dibutyl sebacate and butyl oleate,]; -- epoxy plasticizer; chlorinated paraffin, such as phosphoric ester; epoxidized soybean oil, such as glycol ester; trioctyl phosphate, such as pentaerythritol ester, and tricresyl phosphate, and epoxy stearin acid benzyl, etc. can use it with independent or two or more sorts of mixture.

[0046] As a solvent, lower alcohol, such as aromatic hydrocarbons solvents, such as a xylene and toluene, a methanol, and ethanol, etc. is mentioned, for example.

[0047] Adhesion grant agent; hydrogenation castor oil, such as various silane coupling agents which have functional groups, such as adhesion grant resin; gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, such as an epoxy resin and phenol resin, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, and 3-(2-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, as an additive, for example, alkyl titanate, and aromatic series poly isocyanate, calcium stearate, a dripping inhibitor like zinc stearate; an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, etc. are mentioned.

[0048] As a curing catalyst, a compound well-known as hydrolysis of a hydrolysis nature silicon radical and a catalyst of a condensation reaction can be used. Namely, the metal salt of carboxylic acids, such as an alkyl titanate, an organic silicon titanate, tin octylate, and a dibutyl tin JIRAU rate; amine salt; other acid catalysts, and basic catalysts, such as dibutyl amine-2-ethylhexoate, can be used. Especially as amount of the curing catalyst used, it is desirable per [0.001] organic (polymer A) 100 weight section - 10 weight sections, and to carry out 0.01-5 weight section use.

[0049]

[Example] Although an example explains this invention concretely below, this invention is not limited to these.

[0050] The example of manufacture of the polymer (F) which has the functional group which can introduce an organic polymer (A) and a silicon content radical by the examples 1-2 of reference is shown. The example of manufacture of the constituent which consists of an organic polymer (A) which has a silicon content radical, and a polymer (B) of a polymerization nature partial saturation radical content monomer by the examples 1-4 of manufacture is shown.

[0051] By the approach given in [example 1 of reference] JP,3-72527,A, the zinc hexa cyano cobaltate glyme complex performed the polymerization of propylene oxide by having made the diethylene-glycol-propylene oxide addition product of molecular weight 1000 into the initiator, the polyoxypropylene diol of number average molecular weight

19000 was obtained, the end hydroxyl group was changed into the allyl compound ether group, and the allyl group content organic polymer (A1) was obtained.

[0052] The addition reaction of the methyl dimethoxysilane was carried out to the allyl group content organic polymer (A1) obtained in the example 1 of the [example 2 of reference] reference by having made chloroplatinic acid into the catalyst, and the organic polymer (P1) which has an average of 1.6 hydrolysis nature silicon radicals per molecule was obtained.

[0053] They are methyl methacrylate 10g, 20g of n-butyl methacrylates, and azobisisobutyronitril 0.6g mixture, keeping 100g (P1) of organic polymers obtained in the example 2 of the [example 1 of manufacture] reference at 110 degrees C for the 4 Thu openings flask N2 It was dropped over 2 hours, agitating under an ambient atmosphere, and churning was continued at this temperature after that for 0.5 hours. Heating reduced pressure degassing removed the unreacted monomer after reaction termination by 110 degrees C and 0.1mmHg for 2 hours, and the constituent (C1) which consists of an organic polymer which has a silicon content radical, and a polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer was obtained.

[0054] It is mixture (glycidyl methacrylate 21g, acrylonitrile 9g, and azobisisobutyronitril 0.6g), keeping 100g (P1) of organic polymers obtained in the example 2 of the [example 2 of manufacture] reference at 110 degrees C for the 4 Thu openings flask N2 After being dropped over 2 hours, agitating under an ambient atmosphere, churning was continued at this temperature for 0.5 hours. Heating reduced pressure degassing removed the unreacted monomer after reaction termination by 110 degrees C and 0.1mmHg for 2 hours, and the constituent (C2) which consists of an organic polymer which has a silicon content radical, and a polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer was obtained.

[0055] It is mixture (glycidyl methacrylate 21g, acrylonitrile 9g, and azobisisobutyronitril 0.6g), keeping 100g (A1) of allyl group content organic polymers obtained in the example 1 of the [example 3 of manufacture] reference at 110 degrees C for the 4 Thu openings flask N2 It was dropped over 2 hours, agitating under an ambient atmosphere. Churning was continued at this temperature after that for 0.5 hours. Heating reduced pressure degassing removed the unreacted monomer after reaction termination by 110 degrees C and 0.1mmHg for 2 hours, methyl dimethoxysilane was succeedingly added to this, the silanizing reaction was performed, the allyl group of a polyoxypropylene end was changed into the methyl dimethoxy silyl radical, and the constituent (C3) which consists of an organic polymer which has a silicon content radical, and a polymer of a polymerization nature partial saturation

radical content monomer was obtained.

[0056] It is mixture (glycidyl methacrylate 70g, acrylonitrile 30g, 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane 5g, and azobisisobutyronitril 0.6g), dissolving 50g (A1) of allyl group content organic polymers obtained in the example 1 of reference to [example 4 of manufacture] toluene 100g, putting into the 4 Thu openings flask, and keeping at 100 degrees C N2 It was dropped over 2 hours, agitating under an ambient atmosphere. Churning was continued at this temperature after that for 0.5 hours. After reaction termination, after adding 250g (P1) of organic polymers obtained in the example 2 of reference and carrying out churning mixing, toluene and an unreacted monomer were distilled off by heating reduced pressure degassing by 110 degrees C and 0.1mmHg under churning for 2 hours, and the constituent (C4) which consists of an organic polymer which has a silicon content radical, and a polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer was obtained.

[0057] The constituent (either C1-C4) 100 weight section obtained in the examples 1-4 of [example of example and comparison] manufacture, The polymer-plasticizer 50 weight section, the calcium-carbonate 120 weight section which are shown in Table 1, After adding the hydrogenation castor oil 6 weight section, the phenolic antioxidant 1 weight section, and the amino silane 2 weight section and kneading using 3 paint roll, the dibutyltin dilaurate 1 weight section was further added under the conditions into which hygroscopic moisture does not go, and the hardenability constituent was obtained (examples 1-4).

[0058] Next, the hardenability constituent was obtained like the example using the constituent (C4) except [all] transposing a polymeric plasticizer to dioctyl phthalate (DOP) (example 1 of a comparison). Moreover, the hardenability constituent was obtained like the example using the constituent (C4) except [all] not using a polymer plasticizer (example 2 of a comparison).

[0059] The **** shear strength after heating (unit: kgf/cm²) was measured for seven days about these at the first stage to aluminum (JIS H4000 A1050P), and 100 degrees C. The result is combined with the viscosity (unit :P) in 20 degrees C of a hardenability constituent, and is shown in Table 1.

[0060] The used polymer plasticizer is as follows.;

A: The oxypropylene polymer with which the molecular weight which molecular weight made the polyoxypropylene triol of 3000 and a B:n-butanol the initiator, and was manufactured using the compound metalocyanide complex carried out allyl compound etherification of the polyoxypropylene mono-oar of 1000, and the end mono-oar of the C:polymer plasticizer B.

[0061]

[Table 1]

	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Example 5	Example 6	Compara tive Example 1	Compara tive Example 2
composition	C1	C2	C3	C4	C4	C4	C4	C4
plasticizer	B	B	B	B	A	C	DOP	-
viscosity	2500	2200	2000	1800	2000	1600	1500	4000
strength at beginning	8	17	16	15	16	15	13	20
strength after heating	7	15	15	13	15	14	5	18

[0062]

[Effect of the Invention] The organic polymer which has the hydrolysis nature silicon radical manufactured using the compound metallocyanide complex, the polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer, and the constituent of this invention which consists of a polymer plasticizer have the effectiveness of excelling in the adhesive property of a hardened material, and workability, as compared with what is known conventionally.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law

[Section partition] The 3rd partition of the 3rd section

[Publication date] October 23, Heisei 13 (2001. 10.23)

[Publication No.] JP,7-233316,A

[Date of Publication] September 5, Heisei 7 (1995. 9.5)

[Annual volume number] Open patent official report 7-2334

[Application number] Japanese Patent Application No. 6-25527

[The 7th edition of International Patent Classification]

C08L 71/02 LQD

C08F 2/44 MCS

C08G 65/32 NQJ

C08L 43/04 LKA

101/00 LSY

[FI]

C08L 71/02 LQD

C08F 2/44 MCS

C08G 65/32 NQJ

C08L 43/04 LKA

101/00 LSY

[Procedure revision]

[Filing Date] January 25, Heisei 13 (2001. 1.25)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Whole sentence

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Document Name] Specification

[Title of the Invention] Hardenability constituent

[Claim(s)]

[Claim 1] The polymer (B) of the organic (polymer A) polymerization nature partial saturation radical content monomer which has the silicon content radical which uses as a principal chain a with a number average molecular weight of 5000 or more which is made to carry out the polymerization of the alkylene oxide to an initiator by making a compound metalocyanide complex (D) into a catalyst, and is obtained polyoxyalkylene polymer (E), and is expressed with a formula (1) by a total of one or more molecule averages per molecule, and the hardenability constituent which consists of a polymer plasticizer (C).

- SiXaR13-a ... (1)

However, it sets at a ceremony (1) and a hydrolysis nature machine and a of a hydrocarbon group univalent [the permutation of carbon numbers 1-20 or unsubstituted] in R1 and X are 1, 2, or 3.

[Claim 2] The hardenability constituent according to claim 1 obtained when an organic polymer (A) and the polymer (B) of a polymerization nature partial saturation radical content monomer carry out the polymerization of the polymerization nature partial saturation radical content monomer into an organic polymer (A).

[Claim 3] The hardenability constituent according to claim 1 or 2 which is the polymer obtained by carrying out the polymerization of at least one sort chosen from the group which the polymer (B) of a polymerization nature partial saturation radical content monomer becomes from the vinyl system monomer expressed with the vinyl system monomer and formula (3) which are expressed with a formula (2).

CH₂=CR two R3 ... (2)

However, in a formula (2), R2 is the univalent organic radical of the carbon numbers 1-20 as which a hydrogen atom, a halogen atom, or a carbon number is chosen from a univalent aromatic hydrocarbon radical the permutation of 1-10 or an unsubstituted univalent aliphatic hydrocarbon radical, the radical as R2 with R3 [same], a permutation, or unsubstituted, an alkenyl radical, a carboxyl group, an acyloxy radical, an alkoxy carbonyl group, a cyano group, a pyridyl radical, an amide group, and a glycidyloxy radical.

R4-SiR5bX3-b ... (3)

However, in a formula (3), the organic residue in which X has a hydrolysis nature machine and R4 has a polymerization nature double bond, the univalent hydrocarbon group as which R5 is chosen from the alkyl group, aryl group, and aralkyl radical of carbon numbers 1-10, and b are 0, 1, or 2.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the hardenability constituent which has the machine physical properties which were remarkably excellent especially about the hardenability constituent by which reforming was carried out, and was excellent in workability.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although a hardened material employs efficiently the description of having rubber elasticity and is used for the application of a covering constituent, a seal constituent, etc., the polyether compound which has at least one reactant silicon radical in intramolecular has the reinforcement of a hardened material inadequate for especially the application of adhesives, a waterproofing agent, etc., and has a problem practically. For example, when the problem that shear bond strength is inadequate when this is used as adhesives arises and this is used as a waterproofing agent, the problem that the reinforcement of a coat is inadequate arises.

[0003] In order to solve these troubles, the hardenability constituent which consists of a polyether compound which has at least one reactant silyl radical in intramolecular in JP,5-194677,A, JP,5-194678,A, JP,5-194679,A, etc., and a polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer is proposed.

[0004] Moreover, in Japanese Patent Application No. No. 232518 [five to], the hypoviscosity which a principal chain becomes from the polyether compound which molecular weight distribution are the polyoxyalkylene polymers of hypoviscosity in the amount of macromolecules narrowly, and has at least one reactant silyl radical in intramolecular, and the polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer and high intensity, and the hardenability constituent of high ductility are proposed.

[0005] Although hypoviscosity-ization of a constituent was realized further, and the elongation of a hardened material etc. was raised and being got by adding a plasticizer to such a hardenability constituent, depending on the class of polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer, gelation of the polymer by the plasticizer might take place during preservation, and the constituent might become use impossible as adhesives etc. Moreover, when a plasticizer carried out bleed out after hardening, there was also a problem to which an adhesive property falls.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention is what is going to cancel such a fault. The organic polymer which has the silicon content radical which uses as a principal chain a with a number average molecular weight of 5000 or more which is made to carry

out the polymerization of the alkylene oxide to an initiator by making a compound metallocyanide complex (D) into a catalyst, and is obtained polyoxyalkylene polymer (E), and is expressed with a formula (1) by a total of one or more molecule averages per molecule (A). The polymer (B) of a polymerization nature partial saturation radical content monomer and the hardenability constituent which consists of a polymer plasticizer (C) are offered.

[0007] - SiXaR13-a ... (1)

However, it sets at a ceremony (1) and a hydrolysis nature machine and a of a hydrocarbon group univalent [the permutation of carbon numbers 1-20 or unsubstituted] in R1 and X are 1, 2, or 3.

[0008] The polyoxyalkylene polymer (E) used as a principal chain of an organic polymer (A) in this invention has the desirable thing of the hydroxyl-group end which alkylene oxide is made to react to initiators, such as a hydroxy compound which has at least one hydroxyl group under existence of a compound metallocyanide complex (D), and is manufactured.

[0009] By use of a compound metallocyanide complex (D), from the polyoxyalkylene polymer manufactured using the conventional alkali-metal catalyst, Mw/Mn is narrow and can obtain the polyoxyalkylene polymer (E) of hypoviscosity more in the amount of macromolecules.

[0010] The complex which uses zinc hexa cyano cobaltate as a principal component as a compound metallocyanide complex (D) is desirable, and the ether and/or an alcoholic complex are desirable. The presentation can use what is essentially indicated by JP,46-27250,B. As the ether, glymes, such as glyme and a jig lime, are desirable, and especially glyme is desirable from the handling at the time of manufacture of a complex. t-butanol indicated by JP,4-145123,A as alcohol is desirable.

[0011] As for the number of functional groups of a polyoxyalkylene polymer (E), two or more are desirable, and especially 2-4 are desirable. A polymer, a polyoxy tetramethylen polymer, etc. which are obtained by carrying out the polymerization of the alkylene oxide specifically chosen from ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, and hexylene oxide are mentioned.

[0012] Especially desirable polyoxyalkylene polymers (E) are polyoxypropylene diol, polyoxypropylene triol, and polyoxypropylene tetra-ol. Moreover, when using for the approach of the following (b) or (d), the polyoxyalkylene polymer of olefin ends, such as allyl compound end polyoxypropylene mono-ol, can also be used.

[0013] R1 in a formula (1) is the permutation of carbon numbers 1-20, or an unsubstituted univalent organic radical, and is a with a carbon number of eight or less

alkyl group, a phenyl group, or a fluoro alkyl group preferably. They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a hexyl group, a cyclohexyl radical, a phenyl group, etc. especially preferably.

[0014] X in a formula (1) is a hydrolysis nature machine, for example, is a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy radical, an amide group, the amino group, an amino oxy-radical, a KETOKISHI mate radical, and a hydride radical. As for the carbon number of the hydrolysis nature machine which has a carbon atom among these, six or less are desirable, and four especially or less are desirable. Desirable hydrolysis nature machines are a with a carbon number of four or less lower alkoxy group especially a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, etc.

[0015] a in a formula (1) is 1, 2, or 3, and especially 2 or 3 is desirable.

[0016] Next, the manufacture approach of an organic polymer (A) is explained. As for the organic polymer (A) in this invention, what introduces a silicon content radical into the end of the polyoxyalkylene polymer which has a functional group so that it may state below, and is manufactured is desirable. Such a compound is liquefied at a room temperature, and when a hardened material holds flexibility and uses for a sealing material, adhesives, etc. also at low temperature comparatively, it is equipped with the desirable property.

[0017] (b) The approach to which the hydrosilyl compound expressed with the end of the polyoxyalkylene compound which has a functional group by what introduced the olefin radical, and the formula (4) is made to react.

[0018] $\text{HSiXaR}_{13-a} \dots (4)$

However, in a formula (4), R1, X, and a are the same as the above.

[0019] The compound which has a partial saturation radical and a functional group is made to react to the end hydroxyl group of a polyoxyalkylene compound as an approach of introducing an olefin radical here, and in case the polymerization of the approach of combining by ether linkage, the ester bond, the urethane bond, carbonate association, etc. or the alkylene oxide is carried out, the approach of introducing an olefin radical into a side chain etc. is mentioned by adding and carrying out copolymerization of the olefin radical content epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether.

[0020] (b) The approach to which the compound expressed with the end of the polyoxyalkylene compound which has a functional group by the formula (5) is made to react.

[0021] $\text{R}_{13-a}\text{SiXa}\cdot\text{R}_6\text{NCO} \dots (5)$

However, in a formula (5), R1, X, and a are the same as the above, and R6 is the divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-17.

[0022] (c) How to make W sets of a silicon compound expressed with a formula (6) react to this isocyanate radical after making the poly isocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate, react to the end of the polyoxyalkylene compound which has a functional group and considering as an isocyanate radical end.

[0023] $R13 \cdot a \cdot SiXa \cdot R6W \dots (6)$

However, in a formula (6), R1, R6, X, and a are the same as the above, and W is an active hydrogen content radical chosen from a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfhydryl group, and the amino group (the 1st class or the 2nd class).

[0024] (d) The approach to which introduce an olefin radical into the end of the polyoxyalkylene compound which has a functional group, and the olefin radical and the sulfhydryl group of a silicon compound expressed with the formula (6) whose W is a sulfhydryl group are made to react.

[0025] silicon content -- the base is one or more per molecule in a total molecule average.

[0026] As an organic polymer (A) in this invention, the organic polymer of number average molecular weight 5000-30000 can be used. Although the flexibility and elongation of a hardened material are satisfactory if it will become what has elongation hard a hardened material and low if the number average molecular weight of an organic polymer (A) is lower than 5000, and number average molecular weight exceeds 30000, the viscosity of the polymer itself [this] becomes remarkably high, and practicality becomes low. As for especially number average molecular weight, 8000-30000 are desirable.

[0027] As for the polymer (B) of a polymerization nature partial saturation radical content monomer used by this invention, it is desirable that it is the polymer obtained by carrying out the polymerization of at least one sort chosen from the group which consists of a vinyl system monomer expressed with the vinyl system monomer and formula (3) which are expressed with a formula (2).

[0028] $CH_2=CR \text{ two } R_3 \dots (2)$

However, in a formula (2), R2 is the univalent organic radical of the carbon numbers 1-20 as which a hydrogen atom, a halogen atom, or a carbon number is chosen from a univalent aromatic hydrocarbon radical the permutation of 1-10 or an unsubstituted univalent aliphatic hydrocarbon radical, the radical as R2 with R3 [same], a permutation, or unsubstituted, an alkenyl radical, a carboxyl group, an acyloxy radical, an alkoxy carbonyl group, a cyano group, a pyridyl radical, an amide group, and a glycidyloxy radical.

[0029] $R_4 \cdot SiR_5bX_3 \cdot b \dots (3)$

However, the organic residue in which X has a hydrolysis nature machine and R4 has a

polymerization nature double bond in a formula (3), the univalent hydrocarbon group as which R5 is chosen from the alkyl group, aryl group, and aralkyl radical of carbon numbers 1-10, and b are 0, 1, or 2.

[0030] As a polymerization nature partial saturation radical content monomer expressed with a formula (2), a methyl acrylate, A methyl methacrylate, an ethyl acrylate, ethyl methacrylate, butyl acrylate, Methacrylic acid butyl, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Ester of acrylic acids, such as acrylic acid benzyl and methacrylic acid benzyl, and a methacrylic acid; An acrylic acid, An acid anhydride like carboxylic acids, such as a methacrylic acid, an itaconic acid, and a fumaric acid, and a maleic anhydride; Glycidyl acrylate, An epoxy compound like glycidyl methacrylate; Diethylamino ethyl acrylate, An amino compound like diethylamino ethyl methacrylate; Acrylamide, Methacrylamide, itaconic acid diamide, alpha-ethyl acrylamide, A crotonic acid amide, fumaric acid diamide, maleic acid diamide, N-butoxy methylacrylamide, Amide compounds, such as N-butoxy methyl methacrylamide; 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, N-methylol acrylamide, The vinyl system compound containing hydroxyl groups, such as ARONIKUSU 5700 (the Toagosei chemical industry company make); Acrylonitrile, IMINORU methacrylate, styrene, alpha methyl styrene, chloro styrene, A vinyl chloride, a vinylidene chloride, vinyl acetate, propionic acid vinyl, vinylpyridine, a butadiene, a chloroprene, an isobutylene, a propylene, ethylene, aminoethyl vinyl ether, etc. are mentioned.

[0031] As a silicon content monomer expressed with a formula (3) Vinylmethyldimethoxysilane, vinylmethyldiethoxysilane, vinyl methyl dichlorosilane, Vinylsilane; 3-acryloyloxypropylmethyldimethoxysilane, such as vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, and vinyl trichlorosilane, Acrylic roil oxy-silanes, such as 3-acryloyloxypropyl trimethoxysilane; 3-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, Methacryloyloxy silanes, such as 3-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, etc. are mentioned, and especially 3-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane is desirable. What is necessary is to be able to use the polysiloxane compound which has for example, 2-30 silicon atoms other than these, and just to have the silicon atom which C=C association and a hydrolysis nature machine combined in short.

[0032] These polymerization nature partial saturation radical content monomers have [that what is necessary is just to choose according to the improvement quality made into the purpose] acrylamide, an epoxy group content monomer, 2-ethylhexyl acrylate, desirable 3-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, etc., when the adhesive

improvement with the so-called acrylic monomers desirable when aiming at an improvement of weatherability and, such as an ethyl acrylate, isobutyl acrylate, a methyl methacrylate, and 3-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, is the purpose. A vinyl system monomer may be used independently and can also be used together two or more sorts. moreover, an organic polymer (A) -- similarly, the polymerization of the vinyl system monomer may be carried out so that an olefin radical may remain in a side chain or an end beforehand, and a reactant silicon content radical may be introduced succeedingly.

[0033] The polymerization of a polymerization nature partial saturation radical content monomer can be performed by the usual approach. A polymerization initiator can use various compounds, such as a radical generating agent, and they can carry out a polymerization with a radiation or heat, without using a polymerization initiator depending on the case.

[0034] As a polymerization initiator, there is a polymerization initiator metallurgy group compound catalyst of a peroxide system, an azo system, or a redox system etc., for example. As a polymerization initiator often used, azobisisobutyronitril, benzoyl peroxide, t-alkyl peroxy ester, acetyl peroxide, diisopropyl peroxy dicarbonate, etc. are mentioned, for example. Moreover, a solvent can also be used if needed and it can choose suitably according to the class of partial saturation radical content monomer used for a polymerization.

[0035] Moreover, although the hardenability constituent of this invention is obtained by mixing the polymer (B) and the organic polymer (A) of the above-mentioned polymerization nature partial saturation radical content monomer, it can also take the following approaches.

[0036] They are the approach of carrying out the polymerization of the polymerization nature partial saturation radical content monomer under existence of an organic polymer (A), the approach of carrying out the polymerization of the polymerization nature partial saturation radical content monomer under existence of the polymer (F) which has the functional group which can introduce a silicon content radical, the approach of carrying out the polymerization of the polymerization nature partial saturation radical content monomer in a solvent, etc. It is the polymer before introducing the silicon content radical in the manufacture approach of the organic polymer (A) previously indicated to be the polymer (F) which has the functional group which can introduce a silicon content radical, and is the polyoxyalkylene compound which has a hydroxyl group and a partial saturation radical at the end.

[0037] When the polymerization of a polymerization nature partial saturation radical

content monomer is performed under existence of an organic polymer (A), even if it does not newly mix with an organic polymer (A), the target constituent is obtained after the polymerization of a monomer. When the polymerization of a polymerization nature partial saturation radical content monomer is performed under existence of a polymer (F), the target constituent is obtained also by introducing a silicon content radical into a polymer (F) succeeding after a polymerization. When the polymerization of a polymerization nature partial saturation radical content monomer is performed in a solvent, the target constituent is obtained by distilling some or all of a solvent off after mixing with an organic polymer (A).

[0038] Although you may be dissolving in homogeneity again even if it is distributing the polymer (B) of a polymerization nature partial saturation radical content monomer to homogeneity in the shape of a particle in an organic polymer (A) in the constituent of this invention, it is more desirable to distribute to homogeneity, when workability, such as viscosity of a constituent, is taken into consideration.

[0039] It is good per [0.1] organic (polymer A) 100 weight section - the 1000 weight sections, and to make preferably the amount of the polymer (B) used of a polymerization nature partial saturation radical content monomer into the 5 - 100 weight section.

[0040] Especially the molecular weight of the polymer plasticizer (C) used for this invention has [500 to about 15000] about 1000 to 10000 desirable thing. As a polymer plasticizer (C), although polystyrene; polybutadienes, such as polyester plasticizer; Poly alpha methyl styrene, such as polyester of a polyethers; dibasic acid and dihydric alcohol, such as a polyoxypropylene glycol and its derivative, and polystyrene, Butadiene Acrylonitrile, polychloroprene, polyisoprene, polybutene, hydrogenation polybutene, and chlorinated paraffin are mentioned, it is not limited to these, for example. Among these, a polyester plasticizer, polyethers, polystyrene, polybutadiene, polybutene, etc. are desirable from points, such as compatibility and viscosity.

[0041] What is made to carry out the polymerization of the alkylene oxide to an initiator by making a compound metallocyanide complex (D) into a catalyst at the case of polyethers, and is obtained is desirable at the point that it is hypoviscosity. A polymer plasticizer (C) may be used independently and may be used together two or more sorts. In addition, those polymer plasticizers may be blended as a solvent at the time of manufacture of the polyoxyalkylene series polymer used as a (A) component.

[0042] It is good per [1] organic (polymer A) 100 weight section - the 200 weight sections, and to make the amount of the polymer plasticizer (C) used into the 10 - 100 weight section preferably. It may stop discovering the effectiveness as a plasticizer under in 1 weight section, and the mechanical strengths of a hardened material run

short in 200 weight ****.

[0043] Plasticizers other than a bulking agent and a polymer plasticizer, a solvent, an additive, a curing catalyst, etc. may be further added to the constituent of this invention.

[0044] As a bulking agent, reinforcing agents, such as inorganic pigment; glass powder, such as; titanium oxide, such as a calcium carbonate, a kaolin, talc, clay, a silica, a magnesium carbonate, and an aluminum silicate, a zinc oxide, and ferrous oxide, and carbon black, are mentioned, for example.

[0045] Plasticizers other than a polymer plasticizer may be added in the range in which the purpose of this invention is attained. as such a plasticizer -- concrete -- aliphatic series carboxylate [, such as phthalic ester; dioctyl adipates, such as dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, and butyl benzyl phthalate succinic acid isodecyl, a dibutyl sebacate and butyl oleate,]; -- epoxy plasticizer; chlorinated paraffin, such as phosphoric ester; epoxidized soybean oil, such as; trioctyl phosphate, such as pentaerythritol ester, and tricresyl phosphate, and epoxy stearin acid benzyl, etc. can use it with independent or two or more sorts of mixture.

[0046] As a solvent, lower alcohol, such as aromatic hydrocarbons solvents, such as a xylene and toluene, a methanol, and ethanol, etc. is mentioned, for example.

[0047] Adhesive grant agent; hydrogenation castor oil, such as various silane coupling agents which have functional groups, such as adhesive grant resin; gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, such as an epoxy resin and phenol resin, gamma-glycidioxypropyl trimethoxysilane, and 3-(2-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, as an additive, for example, alkyl titanate, and aromatic series poly isocyanate, calcium stearate, a dripping inhibitor like zinc stearate; an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, etc. are mentioned.

[0048] As a curing catalyst, a compound well-known as hydrolysis of a hydrolysis nature silicon radical and a catalyst of a condensation reaction can be used. Namely, the metal salt of carboxylic acids, such as an alkyl titanate, an organic silicon titanate, octylic acid tin, and dibutyltin dilaurate; amine salt; other acid catalysts, and basic catalysts, such as dibutyl amine-2-ethylhexanoate, can be used. Especially as amount of the curing catalyst used, it is desirable per [0.001] organic (polymer A) 100 weight section - 10 weight sections, and to carry out 0.01-5 weight section use.

[0049]

[Example] Although an example explains this invention concretely below, this invention is not limited to these.

[0050] The example of manufacture of the polymer (F) which has the functional group which can introduce an organic polymer (A) and a silicon content radical by the

examples 1-2 of reference is shown. The example of manufacture of the constituent which consists of an organic polymer (A) which has a silicon content radical, and a polymer (B) of a polymerization nature partial saturation radical content monomer by the examples 1-4 of manufacture is shown.

[0051] [The example 1 of reference]

By the approach given in JP,3-72527,A, the zinc hexa cyano cobaltate glyme complex performed the polymerization of propylene oxide by having made the diethylene-glycol-propylene oxide addition product of molecular weight 1000 into the initiator, the polyoxypropylene diol of number average molecular weight 19000 was obtained, the end hydroxyl group was changed into the allyloxy radical, and the allyl group content organic polymer (A1) was obtained.

[0052] [The example 2 of reference]

The addition reaction of the methyl dimethoxysilane was carried out to the allyl group content organic polymer (A1) obtained in the example 1 of reference by having made chloroplatinic acid into the catalyst, and the organic polymer (P1) which has an average of 1.6 hydrolysis nature silicon radicals per molecule was obtained.

[0053] [The example 1 of manufacture]

It was dropped over 2 hours, agitating methyl methacrylate 10g, 20g of n-butyl methacrylates, and azobisisobutyronitril 0.6g mixture under N₂ ambient atmosphere keeping 100g (P1) of organic polymers obtained in the example 2 of reference at 110 degrees C for the 4 Thu openings flask, and churning was continued at this temperature after that for 0.5 hours. Heating reduced pressure degassing removed the unreacted monomer after reaction termination by 110 degrees C and 0.1mmHg for 2 hours, and the constituent (C1) which consists of an organic polymer which has a silicon content radical, and a polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer was obtained.

[0054] [The example 2 of manufacture]

After being dropped over 2 hours, agitating mixture (glycidyl methacrylate 21g, acrylonitrile 9g, and azobisisobutyronitril 0.6g) under N₂ ambient atmosphere keeping 100g (P1) of organic polymers obtained in the example 2 of reference at 110 degrees C for the 4 Thu openings flask, churning was continued at this temperature for 0.5 hours. Heating reduced pressure degassing removed the unreacted monomer after reaction termination by 110 degrees C and 0.1mmHg for 2 hours, and the constituent (C2) which consists of an organic polymer which has a silicon content radical, and a polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer was obtained.

[0055] [The example 3 of manufacture]

It was dropped over 2 hours, agitating mixture (glycidyl methacrylate 21g, acrylonitrile 9g, and azobisisobutyronitril 0.6g) under N₂ ambient atmosphere keeping 100g (A1) of allyl group content organic polymers obtained in the example 1 of reference at 110 degrees C for the 4 Thu openings flask. Churning was continued at this temperature after that for 0.5 hours. Heating reduced pressure degassing removed the unreacted monomer after reaction termination by 110 degrees C and 0.1mmHg for 2 hours, methyl dimethoxysilane was succeedingly added to this, the silanizing reaction was performed, the allyl group of a polyoxypropylene end was changed into the methyl dimethoxy silyl radical, and the constituent (C3) which consists of an organic polymer which has a silicon content radical, and a polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer was obtained.

[0056] [The example 4 of manufacture]

It was dropped over 2 hours, agitating mixture (glycidyl methacrylate 70g, acrylonitrile 30g, 3-methacryloyl-oxypropyl-trimethoxysilane 5g, and azobisisobutyronitril 0.6g) under N₂ ambient atmosphere, having dissolved 50g (A1) of allyl group content organic polymers obtained in the example 1 of reference to toluene 100g, having put into the 4 Thu openings flask, and keeping at 100 degrees C. Churning was continued at this temperature after that for 0.5 hours. After reaction termination, after adding 250g (P1) of organic polymers obtained in the example 2 of reference and carrying out churning mixing, toluene and an unreacted monomer were distilled off by heating reduced pressure degassing by 110 degrees C and 0.1mmHg under churning for 2 hours, and the constituent (C4) which consists of an organic polymer which has a silicon content radical, and a polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer was obtained.

[0057] [An example and the example of a comparison]

After adding the constituent (either C1-C4) 100 weight section obtained in the examples 1-4 of manufacture, the polymer-plasticizer 50 weight section shown in Table 1, the calcium carbonate 120 weight section, the hydrogenation castor oil 6 weight section, the phenolic antioxidant 1 weight section, and the amino silane 2 weight section and kneading using 3 paint roll, the dibutyltin dilaurate 1 weight section was further added under the conditions into which hygroscopic moisture does not go, and the hardenability constituent was obtained (examples 1-4).

[0058] Next, the hardenability constituent was obtained like the example using the constituent (C4) except [all] transposing a polymeric plasticizer to dioctyl phthalate (DOP) (example 1 of a comparison). Moreover, the hardenability constituent was obtained like the example using the constituent (C4) except [all] not using a polymer

plasticizer (example 2 of a comparison).

[0059] The **** shear strength after heating (unit: kgf/cm²) was measured for seven days about these at the first stage to aluminum (JIS H4000 A1050P), and 100 degrees C. The result is combined with the viscosity (unit :P) in 20 degrees C of a hardenability constituent, and is shown in Table 1.

[0060] The used polymer plasticizer is as follows.:

A: Molecular weight is polyoxypropylene triol of 3000,

B: The molecular weight manufactured using the compound metallocyanide complex by making n-butanol into an initiator is the polyoxypropylene mono-ol of 1000,

C: The oxypropylene polymer which carried out allyl compound etherification of the mono-ol end of a polymer plasticizer B.

[0061]

[Table 1]

	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Example 5	Example 6	Compara tive Example 1	Compara tive Example 2
composition	C1	C2	C3	C4	C4	C4	C4	C4
plasticizer	B	B	B	B	A	C	DOP	-
viscosity	2500	2200	2000	1800	2000	1600	1500	4000
strength at beginning	8	17	16	15	16	15	13	20
strength after heating	7	15	15	13	15	14	5	18

[0062]

[Effect of the Invention] the organic polymer which has the hydrolysis nature silicon radical manufactured using the compound metallocyanide complex, the polymer of a polymerization nature partial saturation radical content monomer, and a polymer plasticizer -- since -- the constituent of becoming this invention has the effectiveness of excelling in workability and excelling in the adhesive property of a hardened material, as compared with what is known conventionally.